

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP2005/002016

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 012 191.5  
Filing date: 12 March 2004 (12.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 18 May 2006 (18.05.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung DE 10 2004 012 191.5 über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 10 2004 012 191.5

**Anmeldetag:** 12. März 2004

**Anmelder/Inhaber:** Kodak Polychrome Graphics GmbH,  
37520 Osterode/DE

**Bezeichnung:** Stabiler stark alkalischer Entwickler

**IPC:** G 03 F 7/32

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Mai 2006  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Holß



VOSSIUS & PARTNER  
PATENTANWÄLTE  
SIEBERTSTR. 4  
81675 MÜNCHEN

Kodak Polychrome Graphics GmbH  
Case: 01294  
u.Z.: H3214 DE

12. März 2004

### **Stabiler stark alkalischer Entwickler**

Die Erfindung betrifft einen stark alkalischen Entwickler für lichtempfindliche Beschichtungen. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen solcher Entwickler sowie ein Verfahren zum Entwickeln von Lithographie-Druckplattenvorläufern.

Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im Allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, „Drucktuch“ genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers (mit „Druckplattenvorläufer“ wird hier eine beschichtete Druckplatte vor dem Belichten und Entwickeln bezeichnet) weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Solch eine Platte wird als „positiv arbeitend“ bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als „negativ arbeitend“ bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten.

Bei konventionellen Platten wird ein Film, der die zu übertragende Information enthält, auf den Plattenvorläufer – zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum – aufgebracht. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle, wobei ein Teil davon aus UV-Strahlung zusammengesetzt ist, belichtet. Falls ein positiver Druckplattenvorläufer verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, dass Licht den Druckplattenvorläufer nicht angreift, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der durch Licht nicht angegriffene Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert.

Die löslicheren Bereiche der Beschichtung (d.h. die Hintergrundbereiche der Druckplatte) werden nach der Belichtung mit einem alkalischen Entwickler entfernt. Für die Entwicklung von konventionellen positiv arbeitenden Druckplattenvorläufern, die Phenolharze, wie Novolake, in ihrer Beschichtung enthalten, werden üblicherweise wässrige stark alkalische Entwickler verwendet, die einen pH-Wert von mehr als 12 aufweisen. Auch bei den neueren positiv oder negativ arbeitenden Thermoplatten werden häufig Phenolharze, wie Novolake, in der Beschichtung verwendet und für die Entwicklung stark alkalische Entwickler mit einem pH-Wert über 12 eingesetzt.

Alkalisilikat enthaltende stark alkalische wässrige Entwickler werden zum Beispiel in US 4,606,995 A1, US 4,500,625 A und US 4,945,030 A beschrieben, außerdem in EP 0 732 628 A1, US 4,259,434 A, US 5,851,735 B, US 4,469,776 A, EP 0 836 120 A und US 4,452,880 A. Gegenüber stark alkalischen Entwicklern mit Alkalihydroxid als alkalischer Komponente haben Alkalisilikat enthaltende Entwickler den Vorteil, dass ihre Ätzwirkung auf Aluminiumoberflächen geringer ist; sie werden daher häufig zum Entwickeln von lithographischen Druckplatten eingesetzt. Durch Variation des  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Verhältnisses bei den Alkalisilikaten kann die Entwicklereffizienz gesteuert werden.

US-Patent 4,711,836 beschreibt eine wässrige Entwicklerlösung, die als alkalische Komponente ein quaternäres Ammoniumhydroxid enthält.

Auf Grund der Absorption von  $\text{CO}_2$  aus der Umgebung sind solche stark alkalischen Entwickler relativ instabil; in herkömmlichen Entwicklereinheiten, z.B. einer Entwickler-einheit vom Tauchtyp, wird durch die von  $\text{CO}_2$  verursachte pH-Abnahme eine Abnahme der Entwicklerleistung beobachtet.

Es ist die Aufgabe dieser Erfindung, eine Entwicklerzusammensetzung mit einem  $\text{pH} > 12$  für strahlungsempfindliche Beschichtungen zur Verfügung zu stellen, die über einen längeren Zeitraum ihre Entwicklerleistung beibehält.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Entwicklerzusammensetzung, erhältlich durch

- (a) Bereitstellen von Wasser;
- (b) Auflösen einer solchen Menge einer alkalischen Komponente, ausgewählt aus Alkalisilikaten, Alkalihydroxiden,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NR}_4\text{OH}$ , wobei jedes R unabhängig aus  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylresten und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylresten ausgewählt wird, und Gemischen davon in dem bereitgestellten Wasser, dass ein pH-Wert von mehr als 12 erhalten wird; und
- (c) Auflösen eines Stabilisators, ausgewählt aus  $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MHCO}_3$  und einem Gemisch aus 2 oder mehreren davon, wobei jedes M unabhängig aus Li, Na, K und  $\text{NR}'_4$  ausgewählt wird und jedes  $\text{R}'$  unabhängig aus H und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl ausgewählt wird, in der in (b) erhaltenen Lösung, wobei die Menge des zugegebenen Stabilisators so ist, dass die Menge an zugegebenem Carbonatanion 1,5 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Entwicklers, beträgt.

Fig. 1 ist eine graphische Darstellung des Verbrauchs an HCl bei der potentiometrischen Titration von Entwickler A und B bei Proben, die zu verschiedenen Zeiten aus einem Becherglas entnommen wurden, wie in Test 1 von Beispiel 1 beschrieben.

Fig. 2 ist eine graphische Darstellung des Verbrauchs an HCl bei der potentiometrischen Titration von Entwickler D und E bei Proben, die zu verschiedenen Zeiten aus dem Becherglas entnommen wurden, wie in Beispiel 2 beschrieben.

Bei der erfindungsgemäßen Entwicklerzusammensetzung handelt es sich um eine wässrige alkalische Lösung. Als Wasser kann Leitungswasser, entionisiertes Wasser oder destilliertes Wasser verwendet werden. Die Menge des Wassers liegt vorzugsweise im Bereich von 45 bis 95 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Entwicklers, besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.% und insbesondere 55 bis 85 Gew.%.

Die alkalische Komponente wird aus Alkalisilikaten, Alkalihydroxiden,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NR}_4\text{OH}$ , wobei jedes R unabhängig aus  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylresten und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylresten ausgewählt wird, und Gemischen aus 2 oder mehr davon ausgewählt.

Die Menge der alkalischen Komponente bzw. die Gesamtmenge der alkalischen Komponenten im Falle von Gemischen ist so, dass der pH-Wert der Entwicklerzusammensetzung mehr als 12 beträgt, vorzugsweise im Bereich von 12,5 bis 14 liegt, besonders bevorzugt etwa 13 ist.

Unter „Alkalisilikaten“ werden im Rahmen dieser Erfindung auch Metasilikate und Wassergläser verstanden. Natriumsilikate und Kaliumsilikate sind bevorzugte Silikate. Bei Verwendung von Alkalisilikaten liegt die Menge an Silikat vorzugsweise bei mindestens 1 Gew.% (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ), bezogen auf die Entwicklerzusammensetzung.

Von den Alkalihydroxiden sind NaOH und KOH besonders bevorzugt.

Die Verwendung von Alkalimetasilikaten liefert in der Regel ohne weitere alkalische Zusätze, wie z.B. Alkalihydroxid, einen pH-Wert von mehr als 12. Bei Verwendung von Wasserglas wird häufig zusätzlich ein Alkalihydroxid verwendet, um einen pH-Wert von mehr als 12 zu erreichen.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumhydroxide  $\text{NR}_4\text{OH}$  sind zum Beispiel Tetramethylammoniumhydroxid, Trimethylethanolammoniumhydroxid, Methyltriethanolammoniumhydroxid und Gemische davon; besonders bevorzugt unter den Ammoniumhydroxiden ist Tetramethylammoniumhydroxid.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Stabilisator wird aus  $M_2CO_3$  und  $MHCO_3$  ( $M = Li, Na, K$  oder  $NR'_4$  mit  $R' = H$  oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl) oder Gemischen davon ausgewählt. Bevorzugt werden Natriumsalze und insbesondere  $Na_2CO_3$  verwendet. Das entsprechende Bicarbonat  $MHCO_3$  kann verwendet werden, da es beim Auflösen in der stark alkalischen Entwicklerlösung das Carbonatanion freisetzt. Es versteht sich von selbst, dass der Stabilisator in dem erfindungsgemäßen Entwickler in dissoziierter Form vorliegt; aufgrund des hohen pH-Wertes des Entwicklers kann es bezüglich des Ammoniumkations von Ammoniumcarbonaten  $(NR'_4)_2CO_3$  oder -bicarbonaten  $(NR'_4)HCO_3$  zu Veränderungen kommen.

Die zugegebene Menge des Stabilisators ist der Art, dass die Menge an zugegebenem Carbonatanion mindestens 1,5 Gew.% und nicht mehr als 20 Gew.% beträgt, bezogen auf das Gewicht der Gesamtzusammensetzung; vorzugsweise beträgt die Menge an zugegebenem Carbonatanion mindestens 2,0 Gew.%, bevorzugter mindestens 2,5 Gew.% und insbesondere mindestens 4 Gew.% und vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.%, bevorzugter nicht mehr als 12 Gew.% und insbesondere nicht mehr als 9 Gew.%. Wegen des hohen pH-Wertes des erfindungsgemäßen Entwicklers wird davon ausgegangen, dass sich das Bicarbonatanion quantitativ in das Carbonatanion umwandelt (das heißt, dass 1 mol zugegebenes  $MHCO_3$  1 mol  $CO_3^{2-}$  freisetzt); es ist daher möglich, die für eine gewünschte Menge  $CO_3^{2-}$  zuzugebende Menge an  $MHCO_3$  zu berechnen.

Der Entwickler kann gegebenenfalls oberflächenaktive Mittel enthalten, welche amphoter, nicht-ionisch, kationisch oder anionisch sein können.

Beispiele für amphotere oberflächenaktive Mittel sind Betainderivate, wie Alkylamido-propylbetain, Alkyldimethylbetain, Bishydroxyethylbetain, Laurylbetain; Glycinderivate, wie Cocoamphocarboxyglycinat, Lauroamphocarboxyglycinat, Caprylamphocarboxyglycinat, Oleoamphocarboxyglycinat, N-Alkylglycinat; Iminoderivate, wie Cocoiminopropionat und Octyliminopropionat; Imidazolinderivate; Lecithinderivate und Aminocarbonsäuren.

Beispiele für nicht-ionische oberflächenaktive Mittel sind Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenpolystyrylphenylether, Polyoxyethylenpolyoxypropylenalkylether, Glycerinfettsäurepartialester, Sorbitanfettsäurepartialester, Pentaerythritfettsäurepartialester, Propylenglycolfettsäuremonoester, Saccharosefettsäurepartialester, Poly-

oxyethylensorbitanfettsäurepartialester, Polyoxyethylensorbitfettsäurepartialester, Polyethylenglycolfettsäureester, Polyglycerinfettsäurepartialester, Polyoxyethylen-modifizierte Rizinusöle, Polyoxyethylenglycerinfettsäurepartialester, Fettsäurediethanolamide, N,N-Bis-2-hydroxyalkylamine, Polyoxyethylenalkylamine, Triethanolaminfettsäureester und Trialkylaminoxide.

Beispiele für anionische oberflächenaktive Mittel sind Fettsäuresalze, Abietinsäuresalze, Hydroxyalkansulfonsäuresalze, Alkansulfonsäuresalze, Salze von Dialkylsulfobernsteinsäureestern, lineare Alkylbenzolsulfonsäuresalze, verzweigte Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Alkyl-naphthalinsulfonsäuresalze, Alkylphenoxy-polyoxyethylenpropylsulfonsäuresalze, Polyoxyethylenalkylsulfophenylethersalze, das Natriumsalz von N-Methyl-N-oleyltaurin, die Dinatriumsalze von N-Alkylsulfobernsteinsäuremonoamiden, Petrolsulfonsäuresalze, sulfatiertes Talgöl, Schwefelsäureestersalze von Fettsäurealkylestern, Alkylschwefelsäureestersalze, Polyoxyethylenalkyletherschwefelsäureestersalze, Fettsäuremonoglycerid-schwefelsäureestersalze, Polyoxyethylenalkylphenyletherschwefelsäureestersalze, Polyoxyethylenstyrylphenyletherschwefelsäureestersalze, Alkylphosphorsäureestersalze, Polyoxyethylenalkyletherphosphorsäureestersalze, Polyoxyethylenalkylphenyletherphosphorsäureestersalze, teilweise verseifte Produkte von Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, teilweise verseifte Produkte von Olefin/Maleinsäurehydrid-Copolymeren und Naphthalinsulfonsäuresalze/Formalin-Kondensate.

Beispiele für kationische oberflächenaktive Mittel sind Alkylaminsalze, quaternäre Ammoniumsalze, Polyoxyethylenalkylaminsalze und Polyethylenpolyaminderivate; amphotere oberflächenaktive Agentien, wie Carboxybetaine, Aminocarbonsäuren, Sulfo-betaine, Aminoschwefelsäureester und Imidazoline.

Der „Polyoxyethylen“-Rest der oben genannten oberflächenaktiven Mittel kann ersetzt sein durch Polyoxyalkylen-Reste, z.B. Polyoxymethylen, Polyoxypropylen und Polyoxybutylen, und diese oberflächenaktiven Mittel können ebenfalls in dem erfindungsgemäßen Entwickler verwendet werden.

Beispiele für weitere oberflächenaktiven Mittel sind solche, die in den Molekülen Perfluoralkylgruppen aufweisen. Zu spezifischen Beispielen dafür gehören solche vom anionischen Typ, wie Perfluoralkylcarbonsäuresalze, Perfluoralkylsulfonsäuresalze und



Perfluoralkylphosphorsäureester; solche vom amphoteren Typ, wie Perfluoralkylbetaine; solche vom kationischen Typ, wie Perfluoralkyltrimethylammoniumsalze; und solche vom nicht-ionischen Typ, wie Perfluoralkylaminooxide, Perfluoralkylethylenoxid-Addukte, Oligomere, die Perfluoralkylgruppen und hydrophile Gruppen tragen, Oligomere, die Perfluoralkylgruppen und lipophile Gruppen tragen, Oligomere, die Perfluoralkylgruppen, hydrophile Gruppen und lipophile Gruppen tragen, und Urethane, die Perfluoralkylgruppen und lipophile Gruppen tragen.

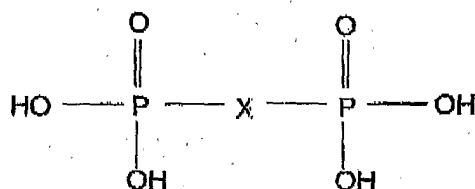
Die oben genannten oberflächenaktiven Mittel können einzeln oder als Gemisch verwendet werden, und die Menge, in der sie dem Entwickler zugesetzt werden, liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0 bis 10 Gew.%, insbesondere von 0,001 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Entwicklerzusammensetzung.

Der erfindungsgemäße Entwickler kann gegebenenfalls organische Lösungsmittel enthalten. Sie werden vorzugsweise ausgewählt aus solchen, die eine Löslichkeit in Wasser von nicht mehr als etwa 10 Gew.%, insbesondere von nicht mehr als 5 Gew.%, haben. Zu Beispielen für geeignete organische Lösungsmittel gehören 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 3-Phenyl-1-propanol, 4-Phenyl-1-butanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Phenyl-1-butanol, 2-Phenoxyethanol, 2-Benzylloxyethanol, o-Methoxybenzylalkohol, m-Methoxybenzylalkohol, p-Methoxybenzylalkohol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, 2-Methylcyclohexanol, 3-Methylcyclohexanol, 4-Methylcyclohexanol, N-Phenyl-ethanolamin und N-Phenyl-diethanolamin. Die Menge der organischen Lösungsmittel liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Entwicklerzusammensetzung. Es versteht sich von selbst, dass der erfindungsgemäße Entwickler im Wesentlichen keine organischen Lösungsmittel enthält, die die auf dem Träger verbleibenden druckenden Beschichtungsbereiche lösen.

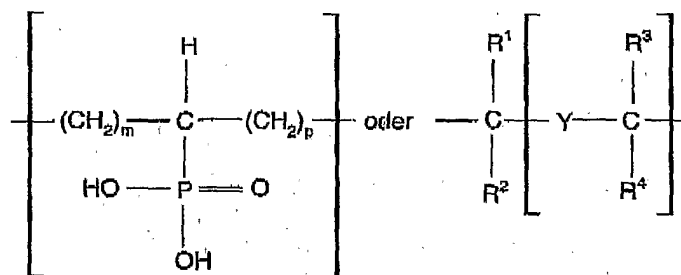
Der erfindungsgemäße Entwickler kann gegebenenfalls ein oder mehrere Antischaummittel enthalten, wie z.B. Polydimethylsiloxane oder Copolymere davon, Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Blockcopolymer, Octylalkohol und Polyoxyethylensorbitan-Monooleat. Sie sind vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.%, bevorzugter 0,01 bis 1 Gew.% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Entwicklerzusammensetzung.

Außerdem kann die erfindungsgemäße Entwicklerzusammensetzung gegebenenfalls ein oder

mehrere Komplexbildner enthalten, was zum Beispiel bei Verwendung von hartem Wasser von Vorteil sein kann. Beispiele für geeignete Komplexbildner sind Polyphosphorsäuren und ihre Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze; Aminopolycarbonsäuren, wie Ethylen-diamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Triethylentetraaminhexaessigsäure, Hydroxyethylethylen-diamintriessigsäure, Nitrilotriessigsäure, 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure, 1,3-Diamino-2-propanoltetraessigsäure etc. und ihre Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze; Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), Triethylentetraaminhexa(methylenphosphonsäure), Hydroxyethylethylen-diamintri(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und ihre Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze. Bevorzugte Komplexbildner, die gleichzeitig als Ätzinhibitor wirken, sind Phosphonsäure-derivate, wie solche der Formel



in der X für C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen oder



steht, wobei

k = 0 oder 1;

m = 1, 2, 3;

p = 1, 2, 3;

r eine ganze Zahl von 10 bis 20 ist;

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl sind;

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig H, OH oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy sind; und

Y für -R<sup>9</sup>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(NR<sup>8</sup>)<sub>q</sub>- steht,

wobei

$q = 0$  oder  $1$ ,

$n$  eine ganze Zahl von  $0$  bis  $8$  ist und

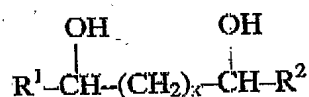
$R^8$  und  $R^9$  jeweils unabhängig  $H$ ,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $-CH_2-P(O)(OH)_2$  sind.

Hydroxyethandiphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure, Hexamethyldiamino-tetra(methylenphosphonsäure), Natriumsalze davon und Gemische sind besonders bevorzugt.

Die Menge des/der Komplexbildner beträgt vorzugsweise  $0$  bis  $5$  Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Entwicklers, besonders bevorzugt  $0,02$  bis  $0,5$  %.

Der erfindungsgemäße Entwickler kann außerdem gegebenenfalls  $0$  bis  $1$  Gew.%, vorzugsweise  $0$  bis  $0,2$  Gew.%, ein oder mehrere übliche Biozide (antimikrobielle Mittel und/oder Fungizide) enthalten. Beispiele für übliche Biozide sind z.B. das kommerziell erhältliche Preventol CMK (Wirkstoff: 3-Methyl-4-chlor-phenol) und das Handelsprodukt Mergal K15 (Wirkstoffkombination aus 1,2-Benzisothiazolin-3-on und Aminosäurederivat).

Die erfindungsgemäße Entwicklerzusammensetzung kann auch noch weitere Bestandteile wie Glycerin und Glykole enthalten, z.B. Glykole der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl stehen und  $x$   $0$ ,  $1$  oder  $2$  ist, wobei Ethylenglykol bevorzugt ist. Glykole können beispielsweise in einer Menge von  $0$  bis  $20$  Gew.% in der Entwicklerzusammensetzung vorhanden sein.

Zur Verbesserung der Stabilität von alkalischen Entwicklern mit einem pH-Wert von mehr als  $12$  ist nur erforderlich, dass mehr als  $3$  bis  $30$  Gew.% des Stabilisators zu dem alkalischen Entwickler zugegeben werden, das heißt, die Stabilität jedes kommerziellen Entwicklers mit  $\text{pH} > 12$  kann durch Zugabe des Stabilisators verbessert werden, unabhängig von seiner Zusammensetzung.

Die Erfindung betrifft auch Konzentrate des erfindungsgemäßen Entwicklers, die vor dem

Gebrauch mit der nötigen Menge Wasser verdünnt werden.

Auch Entwicklungsregenerate können erfindungsgemäß stabilisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Entwickler können zum Entwickeln von bildweise bestrahlten strahlungsempfindlichen Beschichtungen eingesetzt werden, wobei es sich vorzugsweise um konventionelle UV-empfindliche positiv arbeitende Beschichtungen oder IR-empfindliche Beschichtungen handelt, insbesondere solche, die Phenolharz, z.B. Novolak, enthalten.

Die Entwicklung wird typischerweise bei einer Temperatur von 18 bis 28°C durchgeführt, wobei die Einwirkzeit des Entwicklers häufig im Bereich von 5 bis 60 Sekunden liegt. Es können handelsübliche Prozessoren für die Entwicklung verwendet werden.

Die Erfindung wird nun an Hand von Beispielen näher erläutert, ohne dass sie dadurch eingeschränkt werden soll.

### Beispiele

#### Beispiel 1

Es wurde eine Entwicklerlösung hergestellt durch Auflösen von 100 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 900 g des kommerziell von Kodak Polychrome Graphics erhältlichen Positiv-Entwicklers 9005® (Positiv-Entwickler, enthaltend Kaliumsilikat,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  und Ethylenglykol; pH 13; im Folgenden als „Entwickler B“ bezeichnet). Die erhaltene homogene Lösung ist im Folgenden als „Entwickler A“ bezeichnet.

Die Stabilität des alkalischen Entwicklers gegenüber  $\text{CO}_2$ -Aufnahme aus der Luft wurde wie folgt untersucht.

Test 1 (Einfluss der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme auf die effektive Alkalinität, bestimmt durch potentiometrische Titration):

100 ml des zu untersuchenden Entwicklers wurden in ein 250 ml Becherglas gegeben und mit einem Magnetrührer gerührt. Nach verschiedenen Zeiten wurden jeweils 5 ml Entwickler aus dem Becherglas entnommen und mit 0,1 N HCl unter Verwendung eines potentiometrischen Titrators titriert. Die dem ersten Wendepunkt der Titrationskurve entsprechende Menge HCl wurde als Maß für die effektive Alkalinität verwendet. Die Ergebnisse (ml HCl) für Entwickler A und B sind in Tabelle 1 aufgelistet; die dort angegebene Zeit gibt den Zeitpunkt der Probenentnahme an.

Tabelle 1

Zeit (Tage)	ml HCl Entwickler A	ml HCl Entwickler B
0	5.173	5.767
1	5.170	5.699
2	5.194	5.472
3	5.097	5.265
4	4.729	4.861
7	4.511	3.723

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Wie aus Tabelle 1 und Fig. 1 ersichtlich ist, zeigt der erfindungsgemäße Entwickler A im Vergleich zu Entwickler B eine deutlich verbesserte Stabilität.

#### Test 2 (Einfluss der CO<sub>2</sub>-Aufnahme auf den pH-Wert):

100 ml des zu untersuchenden Entwicklers wurden in ein 250 ml-Becherglas gegeben und mit einem Magnetrührer gerührt. Zu verschiedenen Zeiten wurde eine Standard-pH-Elektrode in den gerührten Entwickler eingetaucht und der pH-Wert abgelesen. Die Ergebnisse für Entwickler A und B sind in Tabelle 2 aufgelistet; die dort angegebene Zeit gibt den Zeitpunkt der pH-Messung an.

Tabelle 2

Zeit (Tage)	pH von Entwickler A	pH von Entwickler B
0	13,23	13,31
1	13,30	13,32
2	13,25	13,25
3	13,27	13,23
4	13,28	13,16
7	13,24	13,10

Der minimale unterschiedliche Anfangs-pH-Wert der beiden Entwickler ist in der Praxis zu vernachlässigen.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass der pH-Wert des erfindungsgemäßen Entwicklers A, abgesehen von Schwankungen, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen, als stabil anzusehen war, während bei Entwickler B eine Abnahme des pH-Wertes zu verzeichnen war.

Test 3 (Einfluss der CO<sub>2</sub>-Aufnahme auf die Lösegeschwindigkeit einer phenolischen Beschichtung):

100 ml des zu untersuchenden Entwicklers wurden in ein 250 ml Becherglas gegeben und mit einem Magnetrührer gerührt. Zu verschiedenen Zeiten wurde Entwickler aus dem Becherglas entnommen und auf eine unbestrahlte DITP Gold®-Platte von Kodak Polychrome Graphics (Thermo-CTP-Platte mit Vorerhitzen) aufgetropft. Nach dem Abreiben des Entwicklertröpfens wurde die Platte mit einer Einschwarzfarbe (rub-on-Druckfarbe) eingeschwärzt.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Einwirkzeiten des Entwicklers angegeben, die jeweils nötig waren, um nach dem Abreiben des Entwicklers an der Stelle, an der sich der Entwicklertropfen befand, einen druckfarbefreien Punkt zu erhalten; mit anderen Worten: Tabelle 3 gibt die Einwirkzeiten des Entwicklers an, die jeweils nötig waren, um die strahlungsempfindliche Beschichtung der Platte vollständig zu entfernen.

**Tabelle 3**

Zeit der Probeentnahme	Einwirkzeit (Sekunden) bei Entwickler A	Einwirkzeit (Sekunden) bei Entwickler B
0	20	25
1	20	45
3	20	>60
4	30	>60

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die Entwicklerstärke von Entwickler A über 3 Tage konstant blieb und sich auch nach 4 Tagen noch nicht stark verschlechtert hatte, verglichen mit Entwickler B, bei dem bereits nach 1 Tag eine starke Verschlechterung der

Entwicklungsleistung eingetreten war.

**Test 4** (Einfluss der CO<sub>2</sub>-Aufnahme auf die Empfindlichkeit eines bebilderten Elements):

Eine DITP Gold®-Platte von Kodak Polychrome Graphics wurde durch einen Graukeil mit UV-Strahlung (180 mJ/cm<sup>2</sup>) belichtet und die belichtete Platte danach in einem Durchlauf-Preheatofen bei 132°C und einer Fördergeschwindigkeit von 90 cm/min (Verweilzeit im Ofen war 80s) erhitzt. Anschließend wurde die Platte in einem Tisch-Prozessor entwickelt; die Entwicklungsdauer betrug 35s. In der folgenden Tabelle 4 ist die Anzahl der Graukeilstufen angegeben, die nach dem Entwickeln auf der Druckplatte visuell zu erkennen waren; die in Tabelle 4 angegebene Zeit bezieht sich auf die Zeit, die seit dem Einfüllen des Entwicklers in den Prozessor vergangen war.

Je mehr Graukeilstufen sichtbar sind, desto schwächer ist der Entwickler. Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass sich die Entwicklerstärke bei Entwickler A innerhalb von 4 Tagen nur minimal veränderte, während es bei Entwickler B zu einer starken Abnahme der Entwicklerstärke kam, was bereits nach 3 Tagen zu unsauberem Hintergrund und damit unbrauchbaren Drucken führte.

**Tabelle 4**

Zeit (Tage)	Graukeilstufen mit Entwickler A	Graukeilstufen mit Entwickler B
0	11,5	13,5
1	10	13,5
2	11	16
3	11	schmutziger Hintergrund
4	12	schmutziger Hintergrund

**Beispiel 2**

Es wurde eine Entwicklerlösung hergestellt durch Auflösen von 150 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 850 g MX-1813® (kommerziell von Kodak Polychrome Graphics erhältlicher Positiv-Entwickler, enthält Kaliumsilikat, Kaliumhydroxid, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und Ethylenglykol; pH 13, im Folgenden als „Entwickler E“ bezeichnet). Die erhaltene homogene Lösung ist im Folgenden als „Entwickler D“ bezeichnet.

Es wurde der in Beispiel 1 beschriebene Test 1 durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 5 und Fig. 2 zusammengefasst.

**Tabelle 5**

Zeit (Tage)	ml HCl Entwickler D	ml HCl Entwickler E
0	5,43	6,49
1	5,38	6,34
2	5,24	5,93
5	5,20	5,60
6	4,89	5,13
7	5,03	4,70

Die Ergebnisse zeigen, dass Entwickler D stabiler ist als Entwickler E.



Kodak Polychrome Graphics GmbH

Case: 01294

u.Z.: H3214 DE

### Patentansprüche

1. Entwicklerzusammensetzung, erhältlich durch
  - (a) Bereitstellen von Wasser;
  - (b) Auflösen einer solchen Menge einer alkalischen Komponente, ausgewählt aus Alkalisilikaten, Alkalihydroxiden,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NR}_4\text{OH}$ , wobei jedes R unabhängig aus  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylresten und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylresten ausgewählt wird, und Gemischen davon in dem bereitgestellten Wasser, dass ein pH-Wert von mehr als 12 erhalten wird; und
  - (c) Auflösen eines Stabilisators, ausgewählt aus  $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MHCO}_3$  und einem Gemisch aus 2 oder mehreren davon, wobei jedes M unabhängig aus Li, Na, K und  $\text{NR}'_4$  ausgewählt wird und jedes R' unabhängig aus H und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl ausgewählt wird, in der in (b) erhaltenen Lösung, wobei die Menge des zugegebenen Stabilisators so ist, dass die Menge an zugegebenem Carbonatanion 1,5 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Entwicklers, beträgt.
2. Entwicklerzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei dem zugegebenen Stabilisator um  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  handelt.
3. Entwicklerzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Stabilisator in einer Menge zugegeben wird, dass die Menge an zugegebenem Carbonatanion 2,5 bis 12 Gew.% beträgt.
4. Entwicklerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die alkalische Komponente ein Alkalisilikat umfasst.
5. Entwicklerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der pH-Wert der in Schritt (b) erhaltenen alkalischen Lösung im Bereich von 13 bis 14 liegt.

6. Entwicklerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, zusätzlich enthaltend ein oder mehr Additive, ausgewählt aus Glykolen, oberflächenaktiven Mitteln, Antischaummitteln, Biociden, Komplexbildnern und organischen Lösungsmitteln.
7. Verwendung von  $M_2CO_3$ ,  $MHCO_3$  oder einem Gemisch davon, wobei M ausgewählt ist aus Li, Na, K und  $NR'_4$  mit  $R' = H$  oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, als pH-Stabilisator in alkalischen wässrigen Entwicklerlösungen und Entwicklerregeneraten mit einem pH-Wert von mehr als 12.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, wobei die Entwicklerlösung oder das Entwicklerregenerat eine alkalische Komponente, ausgewählt aus Alkalisilikaten, Alkalihydroxiden,  $Na_3PO_4$ ,  $K_3PO_4$ ,  $NR_4OH$ , wobei jedes R unabhängig aus  $C_1$ - $C_4$ -Alkylresten und  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylresten ausgewählt wird, und Gemischen davon enthält.
9. Verfahren zum Herstellen einer Entwicklerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, erhältlich durch
  - (a) Bereitstellen von Wasser;
  - (b) Auflösen einer solchen Menge einer alkalischen Komponente, ausgewählt aus Alkalisilikaten, Alkalihydroxiden,  $Na_3PO_4$ ,  $K_3PO_4$ ,  $NR_4OH$ , wobei jedes R unabhängig aus  $C_1$ - $C_4$ -Alkylresten und  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylresten ausgewählt wird, und Gemischen davon in dem bereitgestellten Wasser, dass ein pH-Wert von mehr als 12 erhalten wird; und
  - (c) Auflösen eines Stabilisators, ausgewählt aus  $M_2CO_3$ ,  $MHCO_3$  und einem Gemisch aus 2 oder mehreren davon, wobei jedes M unabhängig aus Li, Na, K und  $NR'_4$  ausgewählt wird und jedes  $R'$  unabhängig aus H und  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ausgewählt wird, in der in (b) erhaltenen Lösung, wobei die Menge des zugegebenen Stabilisators so ist, dass die Menge an zugegebenem Carbonatanion 1,5 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Entwicklers, beträgt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei vor oder nach dem Auflösen des Stabilisators mindestens ein Additiv, ausgewählt aus Glykolen, oberflächenaktiven Mitteln, Antischaummitteln, Bioziden, Komplexbildnern und organischen Lösungsmitteln

zugegeben wird.

11. Verfahren zum Entwickeln von belichteten Druckplattenvorläufern, umfassend
  - (a) Bereitstellen eines bildweise belichteten Druckplattenvorläufers,
  - (b) in Kontakt bringen des Druckplattenvorläufers von Schritt (a) mit einer Entwicklerzusammensetzung, die wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert ist, und
  - (c) Spülen mit Wasser.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei der bildweise belichtete Druckplattenvorläufer mit einem wässrigen Entwickler mit einem pH-Wert unter 12 nicht entwickelbar ist.
13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, wobei es sich bei dem Druckplattenvorläufer um einen UV-empfindlichen positiv arbeitenden Druckplattenvorläufer oder einen wärmeempfindlichen Druckplattenvorläufer handelt.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei die strahlungsempfindliche Beschichtung des Druckplattenvorläufers ein Phenolharz umfasst.
15. Konzentrat, umfassend eine Entwicklerzusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, in bis zu 10-fach konzentrierter Form.

Kodak Polychrome Graphics GmbH  
Case: 01294  
u.Z.: H3214 DE

### Zusammenfassung

Entwicklerzusammensetzung, erhältlich durch

- (a) Bereitstellen von Wasser;
- (b) Auflösen einer solchen Menge einer alkalischen Komponente, ausgewählt aus Alkalisilikaten, Alkalihydroxiden,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NR}_4\text{OH}$ , wobei jedes R unabhängig aus  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylresten und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylresten ausgewählt wird, und Gemischen davon in dem bereitgestellten Wasser, dass ein pH-Wert von mehr als 12 erhalten wird; und
- (c) Auflösen eines Stabilisators, ausgewählt aus  $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MHCO}_3$  und einem Gemisch aus 2 oder mehreren davon, wobei jedes M unabhängig aus Li, Na, K und  $\text{NR}'_4$  ausgewählt wird und jedes R' unabhängig aus H und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl ausgewählt wird, in der in (b) erhaltenen Lösung, wobei die Menge des zugegebenen Stabilisators so ist, dass die Menge an zugegebenem Carbonatanion 1,5 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Entwicklers, beträgt.

Kodak Polychrome Graphics GmbH

Case: 01294

u.Z.: H3214 DE

19

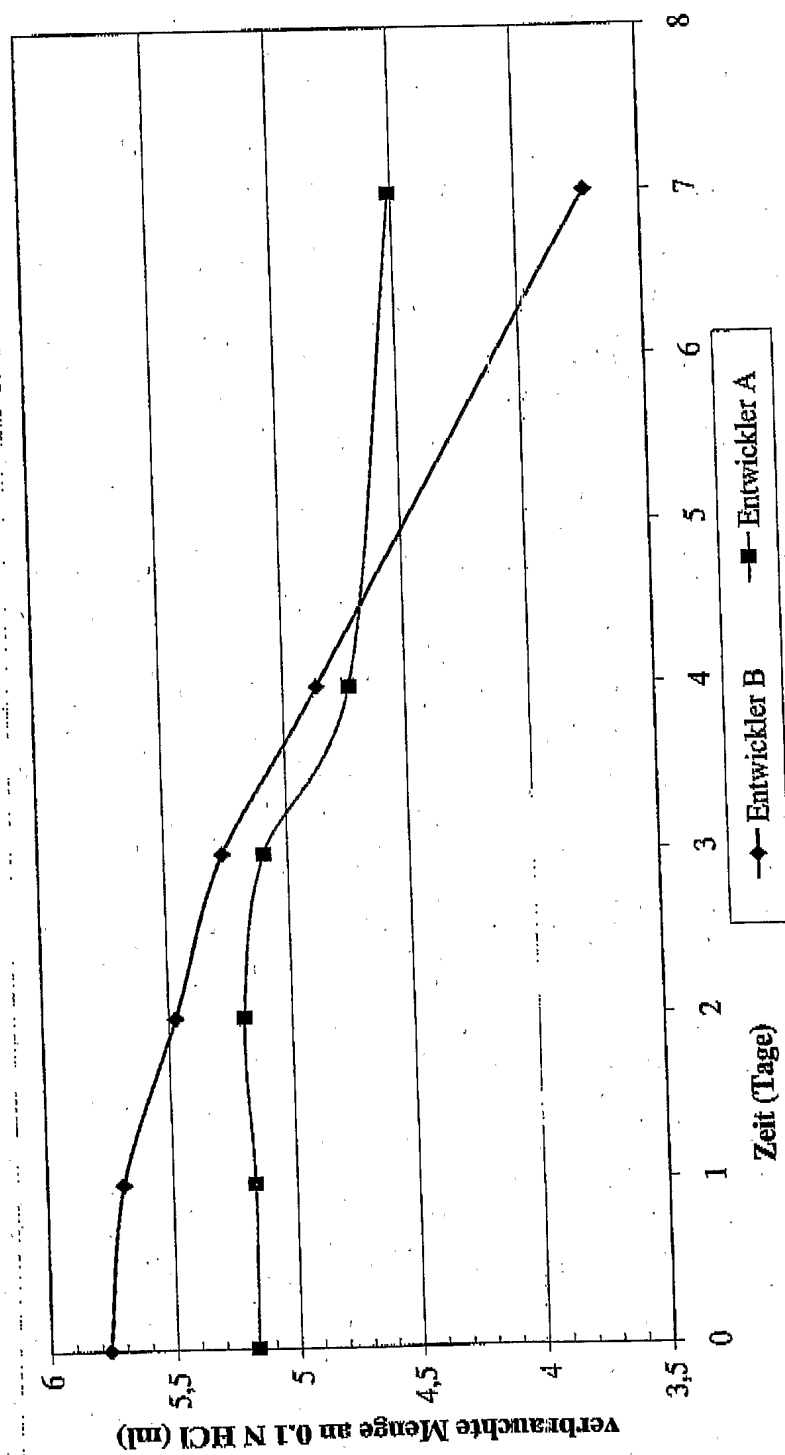


Fig. 1

20

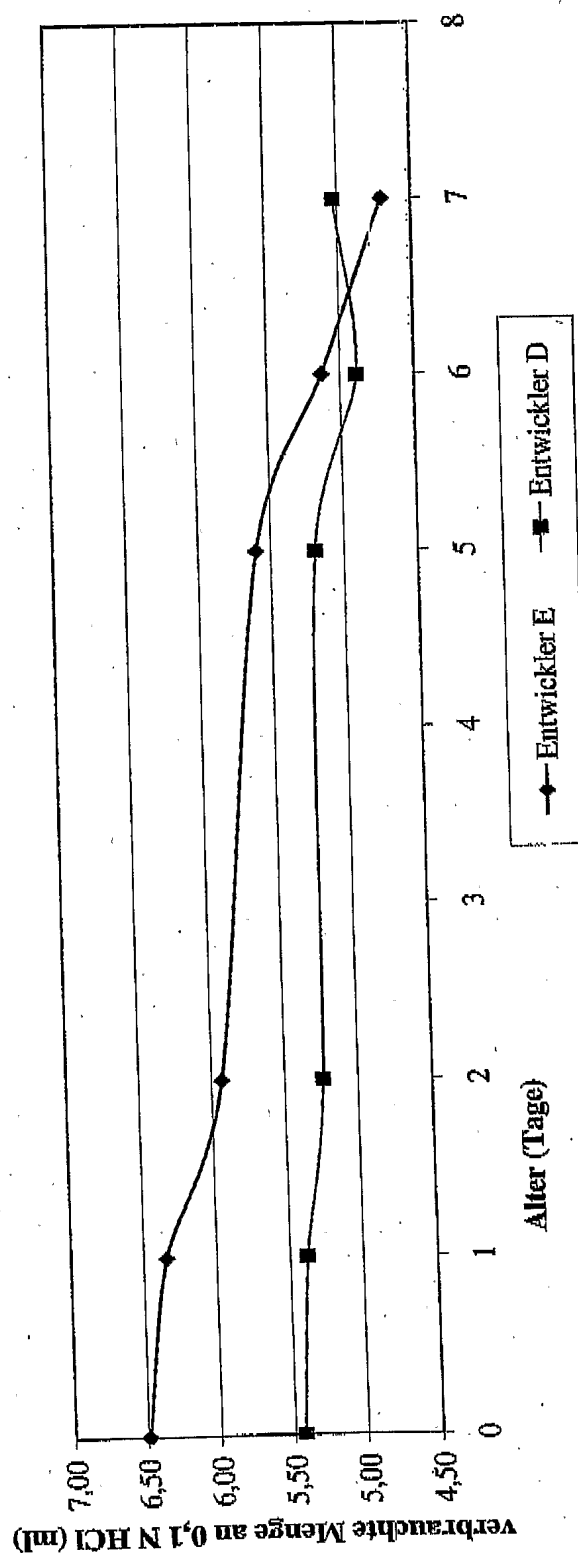


Fig. 2